

# Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/002291

International filing date: 16 February 2005 (16.02.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP  
Number: 2004-281341  
Filing date: 28 September 2004 (28.09.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 14 April 2005 (14.04.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland  
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

18.02.2005

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日  
Date of Application: 2004年 9月28日

出願番号  
Application Number: 特願2004-281341  
[ST. 10/C]: [JP2004-281341]

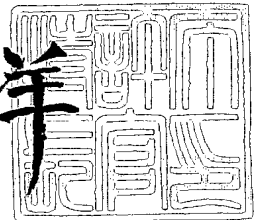
出願人  
Applicant(s): 住友チタニウム株式会社  
東邦チタニウム株式会社

2005年 3月31日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小川

洋



【書類名】 特許願  
【整理番号】 AP828D0245  
【あて先】 特許庁長官 殿  
【国際特許分類】 C22C 14/00  
【発明者】  
    【住所又は居所】 兵庫県尼崎市東浜町 1 番地  
                        住友チタニウム株式会社内  
    【氏名】 小笠原 忠司  
【発明者】  
    【住所又は居所】 兵庫県尼崎市東浜町 1 番地  
                        住友チタニウム株式会社内  
    【氏名】 山口 誠  
【発明者】  
    【住所又は居所】 兵庫県尼崎市東浜町 1 番地  
                        住友チタニウム株式会社内  
    【氏名】 堀 雅彦  
【発明者】  
    【住所又は居所】 兵庫県尼崎市東浜町 1 番地  
                        住友チタニウム株式会社内  
    【氏名】 上西 徹  
【発明者】  
    【住所又は居所】 兵庫県尼崎市東浜町 1 番地  
                        住友チタニウム株式会社内  
    【氏名】 岳下 勝則  
【特許出願人】  
    【識別番号】 397064944  
    【氏名又は名称】 住友チタニウム株式会社  
【代理人】  
    【識別番号】 100103481  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 森 道雄  
【先の出願に基づく優先権主張】  
    【出願番号】 特願2004- 44827  
    【出願日】 平成16年 2月20日  
    【整理番号】 P3457AP809  
【手数料の表示】  
    【予納台帳番号】 038667  
    【納付金額】 16,000円  
【提出物件の目録】  
    【物件名】 特許請求の範囲 1  
    【物件名】 明細書 1  
    【物件名】 図面 1  
    【物件名】 要約書 1  
    【包括委任状番号】 9723705

## 【書類名】 特許請求の範囲

## 【請求項 1】

Ca による還元反応を用いた Ti 又は Ti 合金の製造方法であって、CaCl<sub>2</sub>を含み且つ Ca が溶解した熔融塩を反応槽内に保持し、該反応槽内の熔融塩中で電気分解を行うと共に、その電気分解で陰極側に生成した Ca と反応するように TiCl<sub>4</sub>を含む金属塩化物を前記熔融塩中に供給して、前記熔融塩中に Ti 又は Ti 合金を生成させる還元電解工程と、前記反応槽内又は反応槽外で前記 Ti 又は Ti 合金を熔融塩から分離する Ti 分離工程とを含むことを特徴とする Ca 還元による Ti 又は Ti 合金の製造方法。

## 【書類名】明細書

【発明の名称】Ca還元によるTi又はTi合金の製造方法

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、四塩化チタン ( $TiCl_4$ ) を含む金属塩化物をCaにより還元処理して金属Ti又はTi合金を製造するCa還元によるTi又はTi合金の製造方法に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

金属チタンの工業的な製法としては、酸化チタン ( $TiO_2$ ) を塩素化して得られる  $TiCl_4$  をMgにより還元するクロール法が一般的である。このクロール法では、反応容器内で  $TiCl_4$  をMgにより還元する還元工程と、反応容器内に製造されたスポンジ状の金属Tiから未反応のMg及び副生物である塩化マグネシウム ( $MgCl_2$ ) を除去する真空分離工程を経て、金属Tiを製造する。

## 【0003】

還元工程では、反応容器内に熔融Mgを充填し、その液面に上方から  $TiCl_4$  の液体を供給する。これにより、熔融Mgの液面近傍で  $TiCl_4$  がMgにより還元され、粒子状の金属Tiが生成すると同時に、熔融  $MgCl_2$  が液面近傍に副生する。生成した金属Tiは逐次下方へ沈降し、熔融  $MgCl_2$  も比重が熔融Mgより大きいので下方に沈降して、熔融Mgが液面に現れる。この比重差置換により、液面に熔融Mgが供給され続け、 $TiCl_4$  の還元反応が継続して進行する。

## 【0004】

クロール法による金属Tiの製造では、高純度の製品が製造されるが、製造コストが嵩み、製品価格が非常に高くなる。製造コストが嵩む原因の一つは、 $TiCl_4$  の供給速度を上げることが困難なことである。 $TiCl_4$  の供給速度が制限される理由としては次の(a)～(c)が考えられる。

## 【0005】

(a) クロール法での生産性を高めるには、 $TiCl_4$  の供給速度、即ち熔融Mgの液面への単位面積または単位時間あたりの供給量を増大させるのが有効である。しかし、 $TiCl_4$  の供給速度を大きくしすぎると、前述の比重差置換が間に合わず、液面に  $MgCl_2$  が残ってこれに  $TiCl_4$  が供給されるようになる。その結果、供給された  $TiCl_4$  は未反応の  $TiCl_4$  ガスや、 $TiCl_3$  などの低級塩化物のガス（これらを、「未反応ガス」という）となって反応容器外へ排出されるため、 $TiCl_4$  の利用効率が低下する。また、未反応ガスの発生は容器内圧の急激な上昇を伴うので避ける必要がある。従って、 $TiCl_4$  の供給速度が制限される。

## 【0006】

(b)  $TiCl_4$  の供給速度を大きくすると、熔融Mgの液面から生じるMg蒸気が  $TiCl_4$  の蒸気と反応して熔融Mg液面より上方の反応容器内面におけるTi析出量が多くなる。一方、 $TiCl_4$  の還元が進むにつれて熔融Mgの液面が上昇するため、反応容器の上部内面に析出したTiが、還元工程の後半では熔融Mgに浸漬した状態となり、液面の有効面積が減少して反応速度が低下する。これを抑えるために、 $TiCl_4$  の供給速度を制限し、容器上部内面におけるTiの析出を極力抑えることが必要になる。

## 【0007】

特許文献1で、液状の  $TiCl_4$  を熔融Mgが存在する液面に分散供給することによって反応効率を高め、反応容器の上部内面におけるTiの析出を抑制する方法が提案されている。しかし、前記Ti析出の抑制対策としては十分ではない。

## 【0008】

(c) クロール法では、反応容器内の熔融Mgの液面近傍だけで反応が行われるため、発熱する領域が狭く、局所的に温度が上昇する。そのため、冷却が困難となり、 $TiCl_4$  の供給速度が制限されることになる。

## 【0009】

また、 $TiCl_4$ の供給速度に直接影響する問題ではないが、クロール法では、熔融Mgの液面近傍で粒子状に生成したTi粉が、熔融Mgの濡れ性(粘着性)により凝集し、その状態で沈降し、沈降中にも熔融液が有する熱により焼結して粒成長する。そのため、生成したTiを微粉として反応容器外へ取り出し、回収することが難しく、製造を連続的に行うことが困難で、生産性の向上が阻害されている。Tiが反応容器内にスポンジチタンとしてバッチ方式で製造されるのは、このためである。

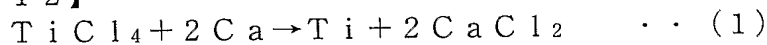
#### 【0010】

クロール法以外のTi製造方法に関しては、特許文献2に、 $TiCl_4$ の還元剤としてMg以外の例えばCaの使用が可能であることが記載されている。また、特許文献3に、Caによる還元反応を用いたTi製造方法として、反応容器内に $CaCl_2$ の熔融塩を保持し、その熔融塩中に上方から金属Ca粉末を供給して、熔融塩中にCaを溶け込ませると共に、下方から $TiCl_4$ ガスを供給して、 $CaCl_2$ の熔融塩中で溶解Caと $TiCl_4$ を反応させる方法が記載されている。

#### 【0011】

Caによる還元では、下記(1)式の反応により、 $TiCl_4$ から金属Tiが生成し、それと共に $CaCl_2$ が副生する。

#### 【0012】



CaはMgよりClとの親和力が強く、原理的には $TiCl_4$ の還元剤に適している。

特に、特許文献3に記載された方法では、Caを熔融 $CaCl_2$ 中に溶解させて使用するが、このように、熔融 $CaCl_2$ 中でのCa還元反応を利用すれば、クロール法のように反応容器内の還元剤の液面に $TiCl_4$ を供給する場合と比べて反応の生じる領域(反応場)が拡がり、発熱領域も拡がるので、冷却が容易になる。従って、 $TiCl_4$ の供給速度を大幅に高めることができ、生産性の向上が期待できる。

#### 【0013】

しかしながら、特許文献3に記載された方法は、工業的なTi製造法としては成立し得ない。この方法では、還元剤として極めて高価な金属Caの粉末を使用するので、製造コストが、クロール法よりも高価となるからである。

#### 【0014】

更に、別のTi製造方法としては、特許文献4に、 $TiO_2$ を、 $TiCl_4$ を経由せずCaにより直接還元する方法(オルソンの方法)が記載されている。この方法は、酸化物直接還元法の一種で、高能率である。しかし、高純度の $TiO_2$ を使用しなければならないので、高純度のTiを製造するのには適さない。

#### 【0015】

【特許文献1】特開平8-295955号公報

【特許文献2】米国特許第2205854号明細書

【特許文献3】米国特許第4820339号明細書

【特許文献4】米国特許第2845386号明細書

#### 【発明の開示】

#### 【発明が解決しようとする課題】

#### 【0016】

本発明の目的は、高純度の金属Ti又はTi合金を高能率に、しかも高価な還元剤を使用することなく経済的に製造することにある。

#### 【課題を解決するための手段】

#### 【0017】

この目的を達成するために、本発明者らは、 $TiCl_4$ のCaによる還元が不可欠であると考え、前掲の特許文献3に記載されたような $CaCl_2$ の熔融塩中に溶解するCaを利用する方法について検討した。

#### 【0018】

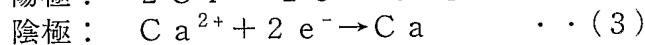
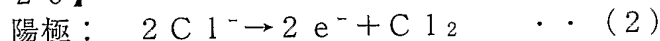
この場合、還元反応容器内では、前記(1)式の反応の進行に伴い熔融塩中のCaが消

費されるが、これを補うために、特許文献3に記載された方法では、金属Caの粉末を還元反応容器内に供給し続ける必要がある。しかし、本発明者らは、Ca還元によるTiの製造方法を工業的に確立するためには、還元反応で消費される熔融塩中のCaを経済的に（つまり、安価に）補充する必要があると考え、その手段として、熔融塩中の溶解Ca濃度を電気分解により操作する方法を案出した。

#### 【0019】

即ち、反応槽内で熔融CaCl<sub>2</sub>を電気分解すると、下記(2)式及び(3)式の電極反応が進行して、陽極の表面近傍でCl<sub>2</sub>ガスが発生し、陰極の表面近傍でCaが生成するので、熔融塩中のCa濃度を高めることができる。そこで、この陰極側に生成するCaと反応するようにTiCl<sub>4</sub>を熔融CaCl<sub>2</sub>中に供給すると、Tiの生成に消費されるCaが随時補充されるので、外部からの金属Caの補充や金属Caの抽出が不要になり、金属Tiの経済的な製造が可能になる。

#### 【0020】



TiCl<sub>4</sub>の還元消費されるCaを電気分解で生成するCaで補充する方法は、還元と電気分解をそれぞれ還元槽と電解槽で行わせ、両槽間で熔融CaCl<sub>2</sub>を循環させることによって可能である。しかし、電気分解で陰極側に生成するCaと反応するように、TiCl<sub>4</sub>を反応槽内の熔融CaCl<sub>2</sub>中に供給してやれば、反応槽が還元槽と電解槽を兼ねることとなり、両槽を設ける必要がなく、還元槽と電解槽の間で熔融CaCl<sub>2</sub>を循環させる場合と比べて設備コストなどの面でも非常に有利となる。

#### 【0021】

本発明はかかる考察に基づいてなされたものであり、その要旨は、下記のTi又はTi合金の製造方法にある。

#### 【0022】

即ち、Caによる還元反応を用いたTi又はTi合金の製造方法であって、CaCl<sub>2</sub>を含み且つCaが溶解した熔融塩を反応槽内に保持し、該反応槽内の熔融塩中で電気分解を行うと共に、その電気分解で陰極側に生成したCaと反応するようにTiCl<sub>4</sub>を含む金属塩化物を前記熔融塩中に供給して、前記熔融塩中にTi又はTi合金を生成させる還元電解工程と、前記反応槽内又は反応槽外で前記Ti又はTi合金を熔融塩から分離するTi分離工程とを含むことを特徴とするCa還元によるTi又はTi合金の製造方法である。

#### 【0023】

本発明のCa還元によるTi又はTi合金の製造方法においては、例えば、熔融塩として熔融CaCl<sub>2</sub>を反応槽内に保持し、反応槽内の熔融塩中にTiCl<sub>4</sub>を供給すると、そのTiCl<sub>4</sub>が熔融塩に溶解しているCaにより還元されて、粒状及び／又は粉状の金属Ti（以下、これを「Ti粒」と記す）が生成する。Ti粒の生成に伴って熔融塩中の溶解Caは消費されるが、反応槽内では還元反応と同時に熔融CaCl<sub>2</sub>の電気分解が進行しているので、陰極側にCaが生成し、消費された溶解Caが補充される。

#### 【0024】

従来、金属Tiの工業的な生産にCaが使用されてこなかった理由の一つは、CaとCaCl<sub>2</sub>の分離が困難なことである。MgはMgCl<sub>2</sub>を電解して製造されるが、MgはMgCl<sub>2</sub>に殆ど溶解しないので、生成されたMgは効率よく回収できる。NaもNaClを電解することにより、Mgと同様に効率よく製造できる。一方、CaはCaCl<sub>2</sub>の電解により製造されるが、生成されたCaはCaCl<sub>2</sub>に約1.5%溶解する。そのため、Caだけを効率よく製造することが難しく、溶解したCaがバックリアクション（陰極側に生成したCaが陽極側に生成したCl<sub>2</sub>と結合してCaCl<sub>2</sub>に戻る反応）でCaCl<sub>2</sub>を生成する現象も加わるために、製造効率が悪い。電極を冷却するなどの工夫によりCaの回収率を高める技術も用いられるが、それでもCaの製造コストは高くならざるを得ない。

## 【0025】

しかし、本発明のCa還元によるTi又はTi合金の製造方法においては、熔融CaCl<sub>2</sub>中に溶解したCaを使用し、Caを分離する必要がないため、Caの電解製造コストを低減することができる。

## 【0026】

また、熔融CaCl<sub>2</sub>中でのCa還元を利用すれば、還元反応場が広がり、同時に発熱領域も広がる。更に、850℃での蒸気圧はMgが6.7kPa(50mmHg)であるのに対して、Caは0.3kPa(2mmHg)と極めて小さく、そのため、反応槽の上部内面へのTi析出量は、還元でCaを使用した場合、Mgに比べて格段に少なくなる。従って、本発明のCa還元によるTi又はTi合金の製造方法においては、TiCl<sub>4</sub>供給速度の大幅増大も可能になる。

## 【0027】

その上、CaはMgより濡れ性(粘着性)が劣る上に、析出Ti粒子に付着するCaがCaCl<sub>2</sub>に溶解するので、生成チタン粒子同士の凝集や、焼結による粒成長もはるかに少なく、生成Tiを粉末状態で反応槽外へ取り出すことができ、連続的なTi製造操作も可能となる。

## 【0028】

熔融CaCl<sub>2</sub>液中へのTiCl<sub>4</sub>の供給形態としては、TiCl<sub>4</sub>を熔融CaCl<sub>2</sub>液中へガス状態で直接供給するのが、熔融CaCl<sub>2</sub>液中のCaに対するTiCl<sub>4</sub>の接触効率が高く、特に望ましい形態である。しかし、これに限らず、熔融CaCl<sub>2</sub>液の液面に液体又はガス状態のTiCl<sub>4</sub>を供給したり、熔融CaCl<sub>2</sub>液上に保持された熔融Ca液の液面や液中に液体又はガス状態のTiCl<sub>4</sub>を供給することも可能である。

## 【0029】

熔融CaCl<sub>2</sub>液上に保持された熔融Ca液面にTiCl<sub>4</sub>の液体を供給して還元反応を行わせる場合、熔融Ca液を、熔融CaCl<sub>2</sub>液中のCaを利用できる程度に薄く保持した状態とするのが望ましい。Ca層が薄ければ、熔融CaCl<sub>2</sub>液中のCaも反応に関与するので、熔融Ca層から熔融CaCl<sub>2</sub>層にかけて反応を行わせ、TiCl<sub>4</sub>の供給速度の増大により比重差置換が間に合わなくなってもTiの生成を継続させることができる。

## 【0030】

前記TiCl<sub>4</sub>ガスの供給に関し、本発明のCa還元によるTi又はTi合金の製造方法がクロール法と比べて有利であることについて述べる。

## 【0031】

クロール法では、熔融Mg液の液面にTiCl<sub>4</sub>の液体を供給するが、反応場の拡大を狙って熔融Mg液の液中にTiCl<sub>4</sub>のガスを供給することも試みられた。しかし、前述したように、Mgの蒸気圧が高いため、TiCl<sub>4</sub>ガスの供給管へMg蒸気が侵入し、TiCl<sub>4</sub>と反応して供給管を閉塞させてしまう。

## 【0032】

一方、熔融MgCl<sub>2</sub>液中にTiCl<sub>4</sub>のガスを供給することも試みたが、供給管を閉塞させる頻度は低下するものの、管閉塞の事態は依然として残る。TiCl<sub>4</sub>ガスのバブリングにより溶融物が攪拌され、供給管に熔融Mgが到達する場合があるからである。しかも、熔融MgCl<sub>2</sub>液中にTiCl<sub>4</sub>を供給しても、その溶融塩中にMgが殆ど溶解しないため、還元反応が起こり難くなる。

## 【0033】

これに対して、Ca還元を利用する方法では、前記供給管の閉塞が起こりにくく、熔融CaCl<sub>2</sub>液中へのTiCl<sub>4</sub>ガスの供給が可能である。供給管が閉塞しにくいのは、熔融Caの蒸気圧が低いことによるものと推察される。

## 【0034】

即ち、本発明のCa還元によるTi又はTi合金の製造方法においては、TiCl<sub>4</sub>を熔融CaCl<sub>2</sub>液中へガス状態で直接供給するのが特に望ましいが、実際の作業上もこの供給形態が問題なく実施可能である。また、熔融CaCl<sub>2</sub>液の液面や、熔融CaCl<sub>2</sub>液



上に保持された熔融Ca液の液面、液中にTiCl<sub>4</sub>の液体やガスを供給する形態を採ることもできる。

#### 【0035】

熔融CaCl<sub>2</sub>液中に生成したTi粒の熔融CaCl<sub>2</sub>液からの分離については、反応槽内又は反応槽外のいずれでも実施可能である。しかし、反応槽内で行うとバッチ方式となるので、生産性を高めるためには、生成Tiが粒子状で得られることを利用して、熔融CaCl<sub>2</sub>液と共に反応槽外へ抜き取り、反応槽外で熔融CaCl<sub>2</sub>液からTi粒を分離するのがよい。機械的な圧縮による絞り操作などにより、Ti粒を熔融CaCl<sub>2</sub>液から簡単に分離することができる。

#### 【0036】

本発明の製造方法でTiを製造する場合、原料としては、TiCl<sub>4</sub>を使用するが、TiCl<sub>4</sub>と他の金属塩化物とを混合して使用することにより、Ti合金を製造することも可能である。TiCl<sub>4</sub>も他の金属塩化物も同時にCaにより還元されるので、この方法によってTi合金を製造することができる。なお、前記他の金属塩化物はガス状、液状のいずれの状態で使用してもよい。

#### 【0037】

本発明のCa還元によるTi又はTi合金の製造方法では、熔融CaCl<sub>2</sub>中のCa（陰極側に生成したCaや未反応のCa）が陽極側に生成したCl<sub>2</sub>と結合してCaCl<sub>2</sub>に戻るバックリアクションや、Caの反応性が高いことによる炉材の損耗が問題になる。

#### 【0038】

バックリアクションが生じると、それに電解電流が消費されるため、電流効率が低下する。この問題、特に、陰極側に生成したCaが、陽極側に生成したCl<sub>2</sub>と結合するバックリアクションに対しては、反応槽に、下方部が開口をなしている隔壁を設けて（後述する図1参照）、槽内を陽極側と陰極側に分けるのが望ましい。

#### 【0039】

また、炉材の損耗の問題に対しては、熔融塩をCaCl<sub>2</sub>単独ではなく、混合塩としてその融点を下げ、熔融塩の温度（つまり、浴温）を下げるのが有効である。

#### 【0040】

即ち、本発明のCa還元によるTi又はTi合金の製造方法においては、熔融塩として、通常、融点が780℃のCaCl<sub>2</sub>を用いるが、CaCl<sub>2</sub>-NaCl、CaCl<sub>2</sub>-KClの2元系の熔融塩や、CaCl<sub>2</sub>-NaCl-KClの3元系の熔融塩のように、CaCl<sub>2</sub>に対して他の塩（例えば、NaCl、KCl、LiCl及びCaF<sub>2</sub>）のうちの1種以上を混合し、多元系熔融塩とすることも可能である。これにより、塩の融点が下がるので、熔融塩の温度（浴温）を低下させることが可能になる。例えば、CaCl<sub>2</sub>とNaCl（融点：約800℃）を混合すると、融点を最低で約500℃まで低下させることができる。

#### 【0041】

その結果、炉材の寿命の延長、炉材コストの低減、更には、液面からのCaや塩の蒸発の抑制が可能になる。

#### 【発明の効果】

#### 【0042】

本発明のCa還元によるTi又はTi合金の製造方法は、高純度のものが得られやすいTiCl<sub>4</sub>を還元する方法であるため、高純度の金属Ti又はTi合金を製造できる。

#### 【0043】

還元剤にCaを使用し、CaCl<sub>2</sub>を含む熔融塩中のCaにTiCl<sub>4</sub>を含む金属塩化物を反応させるので、TiCl<sub>4</sub>の供給速度を増大できる。更に、CaCl<sub>2</sub>中にTi粒又はTi合金粒を生成させるので、粒子同士の凝集や、焼結による粒成長が極めて少なく、これらを反応槽外へ取り出すことができ、連続的な操業が可能である。しかも、反応槽内で還元反応と電解反応を同時に進行させ、還元反応で消費されるCaを電解反応で補うことにより、Caを常時、熔融塩に溶解した状態で利用することができる。

## 【0044】

従って、この本発明の製造方法によれば、高純度の金属Ti又はTi合金を能率よく経済的に製造できる。

## 【発明を実施するための最良の形態】

## 【0045】

以下に本発明の実施形態を図面に基づいて説明する。

## 【0046】

図1は本発明の実施形態を示す金属Ti製造装置の構成図である。この実施形態では、還元反応及び電解反応を同時進行的に行う反応槽1が使用される。反応槽1は、熔融塩としてCaが比較的多量に溶解したCaリッチの熔融CaCl<sub>2</sub>を保持する。CaCl<sub>2</sub>は融点約780℃であり、その熔融塩はその融点以上に加熱されている。

## 【0047】

反応槽1では、熔融塩である熔融CaCl<sub>2</sub>が陽極2と陰極3の間に通電することにより電気分解され、陽極2の側でCl<sub>2</sub>ガスが発生し、陰極3の側でCaが生成する。この例では、反応槽1の内部は、隔壁4により陽極側と陰極側に分けられている。但し、隔壁4は、熔融塩の移動が妨げられないように、下方部が開口をなしている。

## 【0048】

反応槽1内では、熔融塩の電気分解と並行して、槽内の陰極側の熔融塩中にガス状のTiCl<sub>4</sub>が分散して注入される。これにより、注入されたTiCl<sub>4</sub>が熔融塩中の溶解Caにより還元され、粒子状の金属Tiが生成される。生成されたTi粒は比重差により沈降し、反応槽1内の陰極側の底に溜まる。

## 【0049】

反応槽1内の陰極側の底に溜まるTi粒は、その底に存在する熔融塩と共に、反応槽1から抜き出され、Ti分離工程（図示せず）に送られる。Ti分離工程では、反応槽1から熔融塩と共に抜き出されたTi粒が熔融塩から分離される。具体的には、そのTi粒を圧縮して熔融塩を絞り取る。Ti分離工程で得られたTi粒は溶融されTiインゴットとされる。

## 【0050】

一方、Ti分離工程でTi粒から分離された熔融塩は使用済みの熔融塩で、Caが消費され、Ca濃度が低下している。この熔融塩は、反応槽内へ戻して再利用することが望ましく、通常、反応槽1から別途抜き出された使用済みの熔融塩と共に、反応槽1内の陽極側へ導入される。

## 【0051】

反応槽1内の陰極側では、還元反応によるTi粒の生成に伴って熔融塩中のCaが消費される。しかし、槽内で同時に進行する電気分解により、槽内の陰極3の表面近傍でCaが生成し、これによりCaの消費分が補充される。つまり、陰極3の表面近傍で生成するCaによって、熔融塩中に供給されるTiCl<sub>4</sub>が逐次直接的に還元される。

## 【0052】

一方、反応槽1内の陽極側には、望ましい形態として、Ti分離工程から使用済みの熔融塩が送り込まれる。これにより、反応槽1内には、陽極側から陰極側へ向かう熔融塩の一方向流が形成され、陰極側で生成するCaの陽極側への流入が回避される。図1に示した隔壁4が設けられていれば、前記一方向流の形成との組み合わせによって、Caの陽極側への流入防止に対してより効果的に機能する。このように、反応槽1内の陽極側に導入された熔融塩は、陰極側へ移動してCaを補充され、Caリッチとなって還元反応に再利用される。

## 【0053】

反応槽1内の陽極側で発生したCl<sub>2</sub>ガスは、TiO<sub>2</sub>を塩化处理することにより、Tiの原料であるTiCl<sub>4</sub>を生成させる塩化工程（図示せず）で再利用するのが望ましい。生成されたTiCl<sub>4</sub>は反応槽1に導入され、Ca還元によるTi粒の生成に循環使用される。

## 【0054】

以上述べたように、この実施形態では、反応槽 1 内で Ca 還元による Ti 粒の生成、即ち Ca の消費と、電気分解による Ca の補充とが同時進行的に行なわれるので、固体状態での Ca の補充も取り出しも必要なく、Ca 還元による高品質の Ti 粒が、連続的かつ経済的に製造される。しかも、反応槽 1 は還元槽及び電解槽を兼ねており、設備面での経済的メリットも大きい。更に、反応槽 1 内では、陰極側で生成する Ca の陽極側への流入が回避されるので、Ca が陽極側で発生する  $Cl_2$  ガスと反応するバックリアクションも防止できる。

## 【0055】

なお、操業の間、反応槽 1 内の溶融塩の温度は、 $CaCl_2$  の融点 (約  $780^{\circ}C$ ) より高い温度に管理される。

## 【産業上の利用可能性】

## 【0056】

本発明の Ca 還元による Ti 又は Ti 合金の製造方法によれば、原料である  $TiCl_4$  の供給速度を高めることができ、更に、連続的な製造が可能である。しかも、反応槽内で還元反応と電解反応を同時に進行させ、還元反応で消費される Ca を電解反応で補うことができるので、Ca それ自体を単独で取り扱う必要がない。

## 【0057】

従って、本発明の製造方法は、高純度の金属 Ti 又は Ti 合金を能率よく経済的に製造する手段として有効に利用することができる。

## 【図面の簡単な説明】

## 【0058】

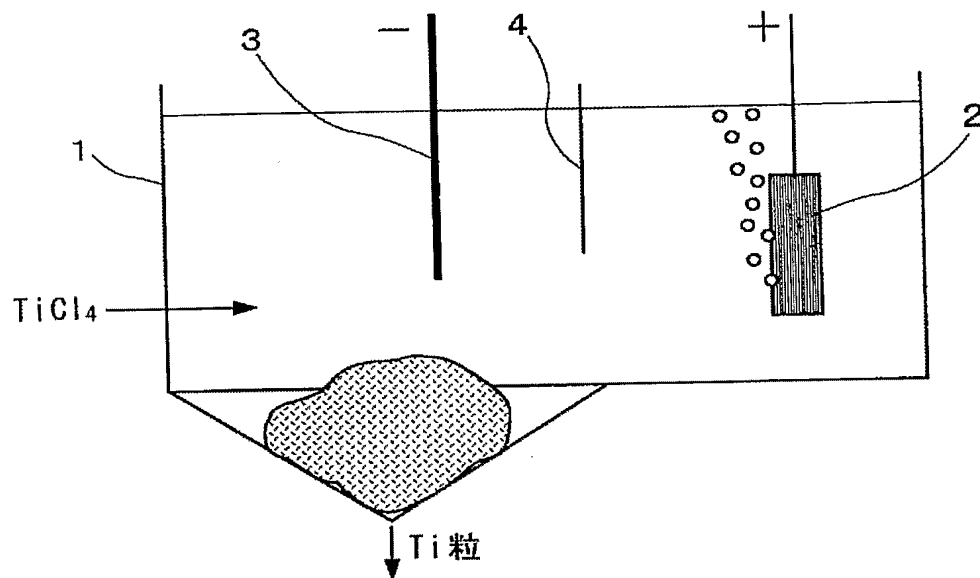
【図 1】 本発明の実施形態を示す金属 Ti 製造装置の構成図である。

## 【符号の説明】

## 【0059】

- 1: 反応槽
- 2: 陽極
- 3: 陰極
- 4: 隔壁

【書類名】 図面  
【図 1】



## 【書類名】 要約書

## 【要約】

【課題】 高純度の金属  $Ti$  又は  $Ti$  合金を高能率に、しかも高価な還元剤を使用することなく経済的に製造する方法を提供する。

【解決手段】  $CaCl_2$  を含み且つ  $Ca$  が溶解した熔融塩を反応槽 1 内に保持し、該反応槽内の熔融塩中で電気分解を行うと共に、その電気分解で陰極 3 側に生成した  $Ca$  と反応するように  $TiCl_4$  を含む金属塩化物を前記熔融塩中に供給して、前記熔融塩中に粒状の  $Ti$  又は  $Ti$  合金を生成させる。前記  $Ti$  又は  $Ti$  合金は、前記反応槽内又は反応槽外で熔融塩から分離する。

【選択図】 図 1

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 4 - 2 8 1 3 4 1
受付番号	5 0 4 0 1 6 4 4 1 6 3
書類名	特許願
担当官	第五担当上席 0 0 9 4
作成日	平成 1 6 年 1 0 月 1 日

< 認定情報・付加情報 >

【提出日】 平成16年 9月28日

【書類名】 出願人名義変更届  
【整理番号】 AP828D0245  
【あて先】 特許庁長官 殿  
【事件の表示】  
    【出願番号】 特願2004-281341  
【承継人】  
    【識別番号】 390007227  
    【氏名又は名称】 東邦チタニウム株式会社  
【承継人代理人】  
    【識別番号】 100103481  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 森 道雄  
【譲渡人】  
    【識別番号】 397064944  
    【氏名又は名称】 住友チタニウム株式会社  
【譲渡人代理人】  
    【識別番号】 100103481  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 森 道雄  
【手数料の表示】  
    【予納台帳番号】 038667  
    【納付金額】 4,200円  
【提出物件の目録】  
    【物件名】 譲渡証書 1  
    【援用の表示】 平成16年10月21日提出の特願2004-281341の手  
                    続補足書に添付のものを援用する。  
    【物件名】 委任状 1  
    【援用の表示】 平成16年10月21日提出の特願2004-281341の手  
                    続補足書に添付のものを援用する。

## 認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 4 - 2 8 1 3 4 1
受付番号	5 0 4 0 1 7 9 7 1 6 3
書類名	出願人名義変更届
担当官	鈴木 夏生 6 8 9 0
作成日	平成 1 6 年 1 1 月 2 6 日

## &lt;認定情報・付加情報&gt;

【提出日】 平成16年10月21日

## 【承継人】

【識別番号】 390007227

【住所又は居所】 神奈川県茅ヶ崎市茅ヶ崎三丁目 3 番 5 号

【氏名又は名称】 東邦チタニウム株式会社

【承継人代理人】 申請人

【識別番号】 100103481

【住所又は居所】 兵庫県尼崎市東難波町 5 丁目 1 7 番 2 3 号 尼崎  
ビル 森道雄特許事務所

【氏名又は名称】 森 道雄

## 【譲渡人】

【識別番号】 397064944

【住所又は居所】 兵庫県尼崎市東浜町 1 番地

【氏名又は名称】 住友チタニウム株式会社

## 【譲渡人代理人】

【識別番号】 100103481

【住所又は居所】 兵庫県尼崎市東難波町 5 丁目 1 7 番 2 3 号 尼崎  
ビル 森道雄特許事務所

【氏名又は名称】 森 道雄



特願 2 0 0 4 - 2 8 1 3 4 1

ページ : 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 3 9 7 0 6 4 9 4 4 ]

1. 変更年月日

2 0 0 2 年 1 月 1 8 日

[変更理由]

名称変更

住 所

兵庫県尼崎市東浜町 1 番地

氏 名

住友チタニウム株式会社

特願 2 0 0 4 - 2 8 1 3 4 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 3 9 0 0 0 7 2 2 7 ]

1. 変更年月日

1 9 9 4 年 7 月 5 日

[変更理由]

住所変更

住 所

神奈川県茅ヶ崎市茅ヶ崎三丁目 3 番 5 号

氏 名

東邦チタニウム株式会社